

補助事業番号 2020M-119

補助事業名 2020年度 多孔性錯体結晶を活用した重金属汚染水高速浄化技術の開発
補助事業

補助事業者名 東邦大学理学部生命圏環境科学科 環境材料化学研究室 講師 今野大輝

1 研究の概要

本補助事業では、金属イオンと有機配位子の配位結合から構成される多孔性錯体結晶を用いた重金属汚染水の高速度浄化技術の開発を目指し、多孔性錯体結晶の中でも亜鉛-2-メチルイミダゾール錯体であるZIF-8結晶を用いて、鉛イオンと銅イオンの吸着除去技術の基礎的知見の獲得を図った。ZIF-8が優れた水中重金属イオン除去性能を有していることを明らかにしただけではなく、その粒子サイズが吸着速度に影響を与えることを見出した。さらに重金属イオンの種類によって、除去メカニズムが異なることを明らかにし、再生利用の可否についても重要な知見を獲得することができた。

2 研究の目的と背景

世界の人口増加や産業発展によって、質と量の両面から高度な水処理技術が求められている。水処理技術は世界的に高まる一方で、従来法での対応が不十分な有害物質も多く存在する。その代表例が重金属イオンである。現代においても、発展途上国では未だに河川に重金属イオンを含む汚染水の排出を続ける工場や施設も多く、もし周辺住民が摂取すると重篤な健康障害を引き起こしてしまう。現行の重金属の処理法は凝集沈殿処理が主流であるが、大量の薬剤が必要になるため、浄化コストや処理後の廃棄物の面で改善の余地が大きい。一方で、吸着法は運転がシンプルで安価なプロセスであるものの、社会実装に資する高容量かつ高速で吸着できる革新的な吸着剤は未だ登場していない。

近年、高度な分子分離能を有する多孔性錯体結晶が環境浄化の分野で注目を集めている。その中でもイミダゾレート骨格を有するZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) 結晶は、細孔構造制御が容易で、比表面積が大きく、熱的・化学的安定性が高いといった特徴を持ち、さらに原料が他の多孔性錯体に比べて安価であることから、最も社会実装に近い多孔性錯体結晶と考えられる。そこで本研究では、多孔性錯体結晶であるZIFs結晶が有する水中重金属イオンの吸着特性を明らかにすることで、その適用可能性を明らかにした。

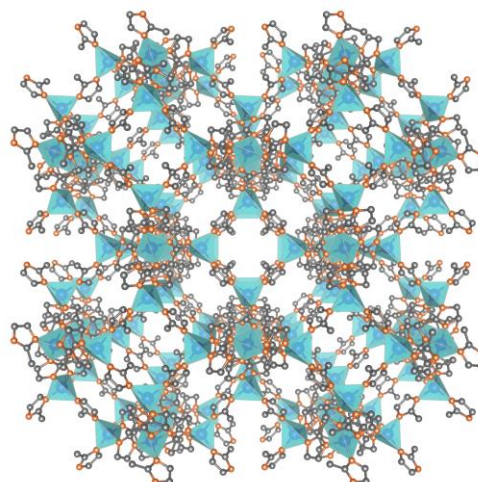


Fig. 1 今回用いた ZIF-8 (亜鉛-2-メチルイミダゾール錯体) 結晶の骨格構造

3 研究内容

(1) 多孔性錯体結晶を活用した重金属汚染水高速浄化技術の開発

(<https://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/env/konno/research/index.html>)

補助事業者（今野大輝）はこれまでの研究活動において、工業排水として問題視されている発がん性物質の1,4-ジオキサン（H. Konno et al., Chem. Lett. 2018）や生活排水中に存在するとされる発がん性物質のペルフルオロオクタンスルホン酸（H. Konno et al., Catal. Today 2020）などの有機物の吸着除去をメインに、その可能性を追求してきた。本事業においては、新たに重金属イオンに対する吸着除去効果を検証した。一例として、鉛イオンに対する吸着容量をFig. 2に示す。商業的に広く利用される吸着剤の活性炭やゼオライトに比べて、多孔性錯体結晶のZIF-8が高い吸着容量を示し、鉛イオン吸着剤としての可能性を示す結果が得られた。さらにこのZIF-8結晶の微粒子化することによって、吸着速度が向上する結果も得られた。これは微粒子化によって結晶外表面積が増加したことで、単位重量当たりの細孔入口の数が多くなり、見かけの拡散速度が向上したためであると考えられる。以上の結果より、ZIF-8結晶は重金属イオンの浄化剤として高いポテンシャルを有していると考え、その浄化メカニズムの解明を図った。

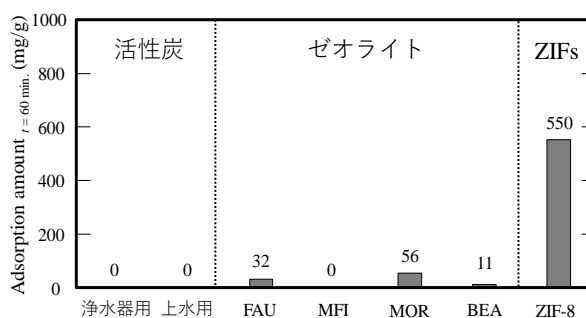


Fig. 2 各吸着剤の鉛イオン吸着容量

鉛イオンと銅イオンに対するZIF-8の浄化性能はいずれも数百mg/gと高い効果を発揮したものの、一方で除去速度や使用後の結晶の見た目には大きな違いが見られた。そこで「重金属イオンの種類によって浄化メカニズムが異なる」と仮説を立て、その機構解明を図った（Fig. 3）。まず吸

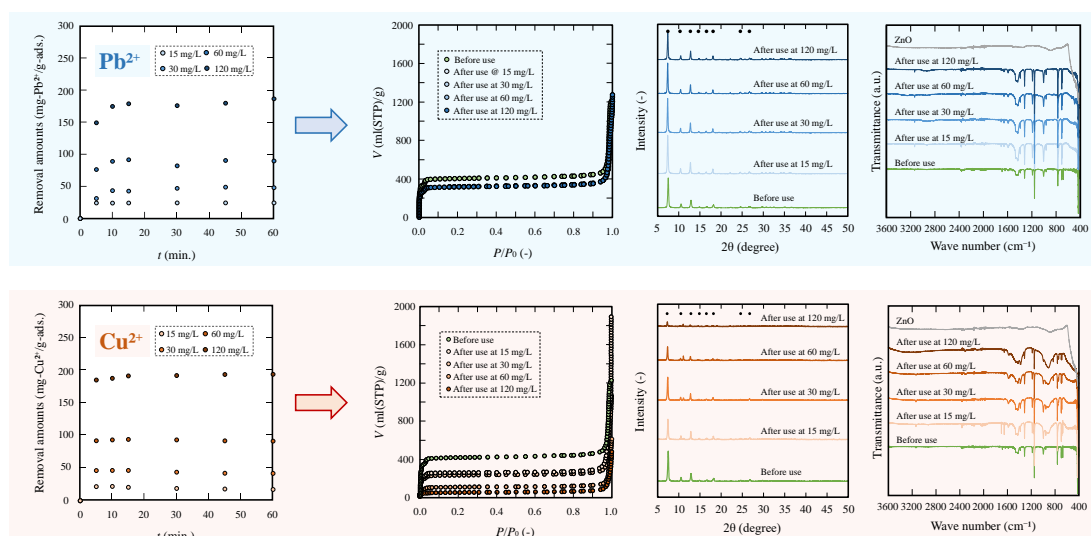


Fig. 3 各種材料評価装置を用いた浄化機構の解明

着理論式から機構解明を目指したが、様々な理論式に対しても実験データをフィッティングすることができず、相関関係が見られなかった。そこで使用後のZIF-8結晶について、本補助金で挿入した比表面積／細孔分布測定装置などを駆使して、材料評価の観点から機構解明を図った。その結果、鉛イオン吸着後はZIF-8の結晶構造が維持されているのに対して、銅イオン吸着後はその構造が破壊されていることが示唆される結果が得られた。これは鉛イオンでは吸着現象が進行しているのに対し、銅イオンの場合はイオン交換現象が進行していることが示唆された。これは今後の実用化を目指す上で重要なデータであり、脱着再生による繰り返し利用に向けて新たな知見を獲得することができた。

またこのZIF-8結晶を吸着剤として利用する上では、微粒子化に伴う離水性の悪化が課題となる。そこで本補助事業では新たにアラミド繊維へ担持させることを検討した。合成条件を検討したところ、通常粒子合成の合成溶液にアラミド繊維を事前に投入しておくだけで、繊維上に結晶が担持されることを見出した (Fig. 4)。このアラミド繊維担持ZIF-8は、担持していない結晶単体に比べて、はるかに高い離水速度を示した。

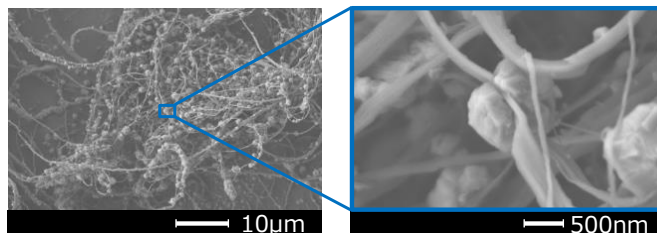


Fig. 4 アラミド繊維に担持させた ZIF-8 粒子

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

今回得られた知見を元に、多孔性錯体結晶を工業排水や鉱山廃水などの重金属汚染水の処理素材として引き続き検証していくことで、多孔性錯体結晶を用いた水処理プロセスの実用化を目指す。具体的にはZIF-8以外の様々な細孔特性を持つ結晶 (現時点ではテレフタレート骨格を有するUiO, MILといったシリーズに注目している) に広く展開し、様々な水環境条件 (温度、pH、濃度、共存物質の有無やその種類) での影響因子を明らかにし、大規模な処理実験や流通式での連続実験も実施しながら、さらにはモデル水だけではなく実汚染水に対する除去性能を実証していくことで、新たな水処理技術としての確立を目指す。

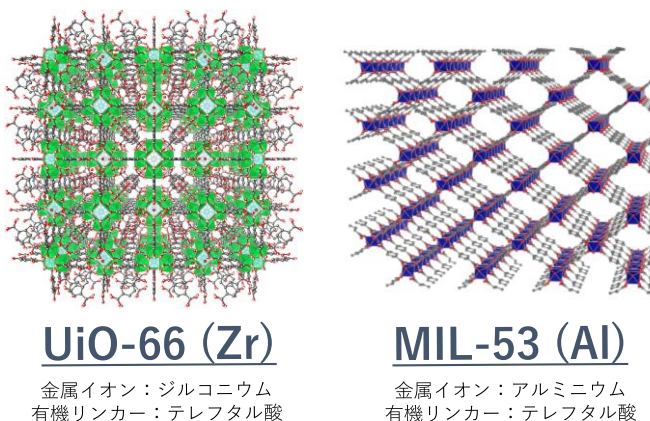


Fig. 5 新たに浄化性能を検証する多孔性錯体結晶

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

補助事業者(今野大輝)は過去の研究において、一貫して多孔性材料の合成(ゼオライトや多孔性錯体結晶)と応用(触媒反応や吸着除去)に関する研究に従事してきた。特に近年はZIF-8結晶による水質浄化技術の開発に注力してきた。これまでの研究活動では、水環境中の難処理汚染物質として有機化合物をターゲットに研究開発を推進してきたが、本研究では新たに重金属イオンを浄化対象として取り上げ、その汚染水に対する高い除去効果を検証することができた。もしZIF-8を始めとする多孔性錯体結晶の高い重金属イオン吸着性能を社会実装できれば、工業由来や廃鉱山由来の重金属汚染水だけではなく、例えば発展途上国における河川汚染問題(ヒ素 etc.)や、廃原子炉における放射性元素(セシウム etc.)で汚染された排水の処理問題など、幅広い用途への応用展開が将来的に期待できる。このように先端材料としての認知が進む「多孔性錯体結晶」を旧来技術である「吸着法」に適用することで、これまででは簡便な処理が難しかった、あるいは運転コスト上で制約があった水処理プロセスに対して、新規技術を展開できると考えている。

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東邦大学理学部 (トウホウダイガクリガクブ)

住 所: 〒274-8510

千葉県船橋市三山2-2-1

担 当 者: 講師 今野大輝 (コンノヒロキ)

担 当 部 署: 生命圏環境科学科 (セイメイケンカンキョウカガクカ)

E - m a i l: hiroki.konno@sci.toho-u.ac.jp

U R L: <https://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/env/konno/>